

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420743

研究課題名(和文) 金属電析における水素誘起超多量空孔の挙動解明と組織制御への応用

研究課題名(英文) Behavior Analysis of Hydrogen-Induced Superabundant Vacancies in Electrodeposition of Metals and Its Application to Structural Control

研究代表者

福室 直樹 (Fukumuro, Naoki)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10347528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電析金属中の水素誘起超多量空孔の挙動を解析し、水素誘起効果を機能性合金薄膜の組織制御に応用することを検討した。高水素濃度のCu電析膜の室温粒成長は水素脱離とともに進行した。電析したPt/CoおよびNi/Cu拡散対において水素の熱脱離とともに粒成長は進行したが、合金層は形成されなかった。高水素濃度の電析金属では格子収縮が観察され、Fe-C合金電析膜中の炭素-空孔-水素クラスターの構造は、格子定数と炭素および水素の濃度の変化から算出された。金属種と析出条件によって水素誘起超多量空孔の挙動は異なることが明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：The behaviors of hydrogen-induced superabundant vacancies in electrodeposited metals were analyzed and the application of hydrogen-induced effects to the structural control of functional alloy films was investigated. The room-temperature grain growth proceeded concurrently with hydrogen desorption in the electrodeposited Cu films of high hydrogen concentrations. For the electrodeposited Pt/Co and Ni/Cu diffusion couples, with the thermal desorption of hydrogen, the grain growth proceeded, while the alloy layers were not formed. The lattice contraction was observed in the electrodeposited metals of high hydrogen concentrations and the structures of carbon-vacancy-hydrogen clusters in the electrodeposited Fe-C alloy films were calculated from the changes in the lattice parameter and the concentrations of carbon and hydrogen. The behaviors and concentrations of hydrogen-induced superabundant vacancies were different for different metal species and depositing conditions.

研究分野：表面工学、電気化学

キーワード：金属電析 水素 空孔 拡散 組織制御 水素脆化 昇温脱離スペクトル 透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

金属中に水素の固溶とともに生成する多量の原子空孔(水素誘起超多量空孔)は、金属材料の構造と物性に大きな影響をもたらすことが知られている。金属の電析過程では高過電圧下で金属の析出と同時に水素発生が起こるため、通常では考えられない程の多量の水素が金属中に固溶し、それによって超多量空孔が生成する。従って、高水素濃度の電析膜では、様々な水素誘起現象が観察される。我々は、グラビア印刷の版胴やLSIの微細配線に用いられる硫酸銅めっきで観察される室温粒成長が、添加剤の使用によってCu膜中に共析した水素の脱離とともに進行することを明らかにした。また、銅基板上に電析した高水素濃度のPd膜では、室温で水素の脱離とともにPd膜の粒成長と界面相互拡散によるCu-Pd合金層の形成が進行することを報告した。この他にも10種の金属とそれらの合金の電析膜中の水素について検討を行ってきたが、金属の種類、浴組成、添加剤および電析条件等の違いによって膜中に共析する水素の量と存在状態は大きく変化し、それによって観察される構造と物性への影響は様々である。めっき技術の実用上で起こる膨れ、ひび割れおよび内部応力等の様々な不具合には、膜中に共析した水素が影響していると考えられているが、その機構について詳細は明らかにされていないのが現状である。

2. 研究の目的

上記の背景を受けて、本研究では、はじめに種々の金属電析における水素誘起超多量空孔の挙動を解明する。そして、観察された水素誘起拡散現象を制御して、低温熱処理による機能性合金薄膜の作製に応用することを試みる。さらに、電析膜の内部応力と鉄鋼材料の水素脆化における水素と空孔の相互作用機構を解析する。

(1) 水素誘起超多量空孔の挙動解明

① 水素発生効率と水素濃度が高いPtとPdの電析膜について、析出電位と水素共析量の関係を解析した。

② Cu電析膜については種々の浴を用いて室温粒成長に及ぼす水素の影響を詳細に解析した。室温粒成長が報告されているAgとAu電析膜についても同様に解析した。

(2) 水素誘起拡散現象を利用した組織制御

高水素濃度のCu、Pd、Co、PtおよびNi電析膜では、室温または低温熱処理で水素脱離に伴う顕著な粒成長が観察されている。電析法によりCo/PtおよびCu/Ni拡散対を作製し、界面相互拡散によりCo-PtおよびCu-Ni合金層を形成することを試みた。

(3) 内部応力と水素脆化の機構解明

① 種々の浴から電析したCu膜の水素共析量と内部応力との関係を調べた。

② Fe-C合金電析膜中の水素の存在状態を解析し、引張試験により水素脆化を評価した。

3. 研究の方法

浴組成、添加剤、pH、電位および電流密度等の条件を変化させて電析膜を作製した。

(1) 電気化学測定

水晶振動子マイクロバランス(EQCM)を用いた電気化学測定を行って水素発生電位、析出電位および電流効率を求めた。

(2) 水素分析

昇温脱離スペクトル(TDS)により脱離温度から膜中に共析した水素の存在状態(格子間、空孔、ボイド等)を解析し、脱離量から水素濃度(原子比 $x = H/M$, H: 水素, M: 金属)を定量した。

(3) 構造解析

析出直後、室温放置後および熱処理後の膜の構造をX線回折(XRD)と透過電子顕微鏡(TEM)で解析し、結晶粒径と格子定数の変化を調べた。

(4) 力学測定

めっき膜の内部応力は市販の応力測定用テストストリップを用いて測定した。めっき膜を試験片の形状に加工して引張試験により水素脆化を評価した。

これらの分析結果から、金属電析における水素共析と水素誘起超多量空孔の挙動を解析した。

4. 研究成果

(1) 水素誘起超多量空孔の挙動解明

① EQCM法による電気化学測定とTDSによる膜中水素の分析の結果から、Pt電析膜では析出電位によって水素の吸着状態が異なり、それによって水素共析量が影響されることが明らかにされた。一方、Pd電析膜では析出電位と水素共析量に明瞭な関係が見られなかった。

② 種々のめっき浴を用いてCu電析膜を作製した結果、硫酸浴とピロリン酸浴からの低水素濃度のCu膜では室温粒成長は観察されず、添加浴、塩化物浴、EDA錯体浴およびEDTA錯体浴からの高水素濃度のCu膜では室温で水素の脱離とともに粒成長が進行することが明らかにされた。図1に示す塩化物浴からのCu電析膜の水素熱脱離スペクトルには、550~800Kに空孔-水素クラスターとして存在する水素の脱離に起因する顕著なピークが観察され、室温で時間の経過とともにCu膜の水素濃度($x = H/Cu$)が減少していることが分かった。これらのCu膜のXRD測定とTEM観察(図2)から、水素脱離とともにCu膜の結晶粒は増大し、粒内にナノボイドが形成されていることが確認された。Cu電析膜の粒成長過程の内部応力と結晶配向性の変化は浴の種類によってそれぞれ異なったため、室温粒成長の主因は水素誘起超多量空孔であると示唆された。

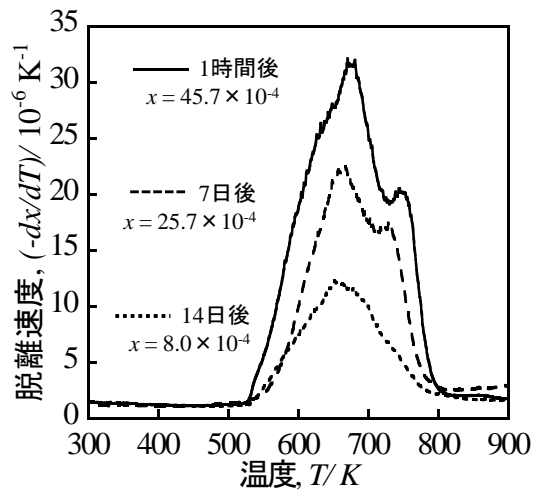


図1 塩化物浴からのCu電析膜の水素熱脱離スペクトルの経時変化

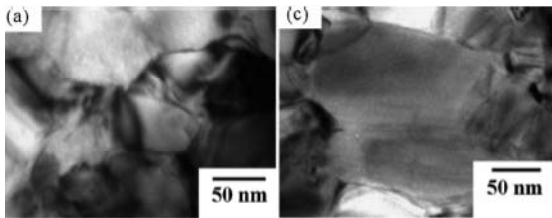


図2 塩化物浴からのCu電析膜の膜面TEM像 (a)析出当日, (c)14日後

一方、硝酸浴からのAg膜と亜硫酸浴からのAu膜では、添加剤の使用によって高水素濃度の膜が得られ格子収縮が観察されたが、室温で水素脱離に伴う粒成長は起こらなかった。また、Pd電析膜では水素脱離とともに高水素濃度では粒成長が起こり、低水素濃度では格子収縮が進行した。これらの結果から、金属の種類と浴組成によって共析する水素の濃度が異なり、それによって空孔-水素クラスターの安定性と拡散性が異なることが明らかにされた。

(2) 水素誘起拡散現象を利用した組織制御

電析法で作製した高水素濃度のPt/CoとNi/Cu拡散対では、熱処理による水素脱離とともに各金属膜の粒成長は観察されたが、界面相互拡散は起こらず、合金層は形成されなかった。拡散対中の水素濃度を変化させても合金層の形成は観察されなかったため、平成27年度以降は水素誘起拡散現象を利用した組織制御の検討を実施しなかった。

(3) 内部応力と水素脆化の機構解明

① Cu電析膜の水素濃度と内部応力の大きさと方向との間に明瞭な関係は見られなかった。内部応力は水素以外にも不純物や膜成長過程の構造変化によって影響されると考えられる。このことから、Cu電析膜の室温粒成長は析出時の内部応力と集合組織に関係なく、水素が主因となって起こることが示唆された。

② Fe-C合金電析膜の水素熱脱離スペクトル(図3)には低温側のピーク P_1 と高温側のピーク P_2 が観察され、いずれもC濃度の増加とともに強度が高くなった。室温放置で P_1 の強度は減少したことから、 P_1 は水素脆化の原因となる拡散性水素の脱離に帰属された。また、純Fe電析膜では格子収縮が観察されたことから、 P_1 は空孔-水素クラスターとして存在する水素のFe-C合金電析膜の炭素と水素の濃度および格子定数の変化(図4)から算出した炭素-空孔-水素クラスターの構造は、モンテカルロ計算等によって算出された構造の範囲内であった。これは鉄鋼材料の水素脆化への炭素、水素および空孔の相互作用機構を解明するための手がかりになると期待される。高水素濃度のFe電析膜を試験片として引張試験による水素脆化の評価を試みたが、ヤング率の低下には膜表面のクラックとCu基板の影響が大きく含まれていることが課題として残された。

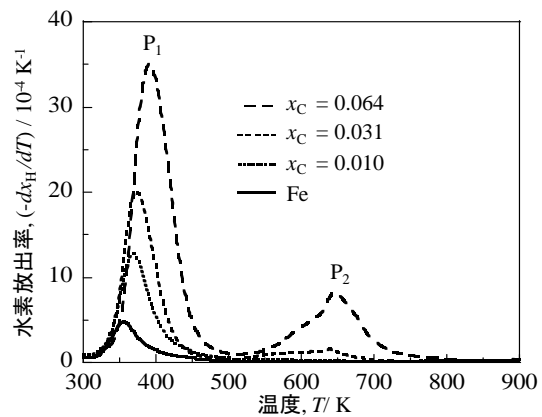


図3 Fe-C合金電析膜の水素熱脱離スペクトル

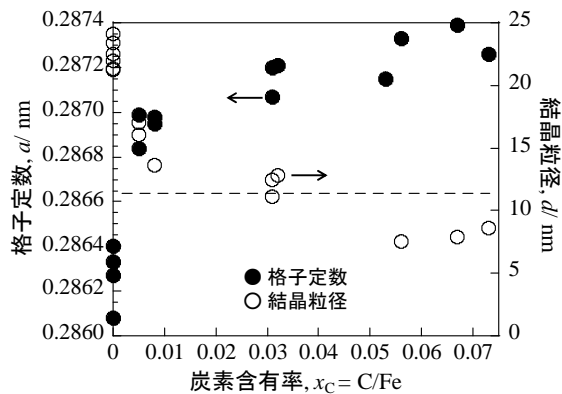


図4 Fe-C合金電析膜の炭素含有率に対する格子定数と結晶粒径の変化

上記以外に、高静水圧下で電析を行うことができる装置が開発されたことから、Ni電析膜中への水素共析に及ぼす圧力の影響について検討した。その結果、圧力の増加とともに電流効率が低下して水素の共析量が増加した。今後の展開が期待される。また、本研究の実施期間内に複数の企業からめっき膜中の水素に関する技術相談を受け、水素分析

を行って問題の解決に貢献した。

本研究で得られた電析金属中の水素の挙動に関する新たな知見は、めっき技術の発展にとって非常に有意義であるが、未解明な現象が多く残されているため、今後更なる研究が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ①A. Yokoyama, S. Karatsu, M. Sumikawa, N. Fukumuro, S. Yae, Influence of Hydrogen Adsorption on Electrodeposition of Platinum from Chloro Complex Solution, ECS Trans., 査読有, Vol. 75, No. 52, 2017, pp. 55-60
DOI: 10.1149/07552.0055ecst
- ②福室直樹, 吉田裕輝, 山崎貴昭, 深井有, 八重真治, 電析 Cu 膜の室温粒成長に及ぼす水素の影響, 日本金属学会誌, 査読有, 80 巻, 2016, pp. 736-739
DOI:10.2320/jinstmet. JD201608
- ③T. Hagihara, K. Yaori, K. Iwakura, N. Fukumuro, S. Yae, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of The Electrodeposition of Platinum, Electrochim. Acta, 査読有, Vol. 176, 2015, pp. 65-69
DOI:10.1016/j.electacta. 2015. 06. 127
- ④吉田裕輝, 山崎貴昭, 安達貴良, 福室直樹, 八重真治, 深井有, 電析 Cu 膜における水素誘起粒成長, 日本金属学会誌, 査読有, 73 巻, 2015, pp. 78-81
DOI:10.2320/jinstmet. JC201406
- ⑤N. Fukumuro, S. Kojima, M. Fujino, Y. Mizuta, T. Maruo, S. Yae, Y. Fukai, Hydrogen-Induced Superabundant Vacancies in Electrodeposited Fe-C Alloy Films, J. Alloys Compd., 査読有, Vol. 645, 2015, S404-S407
DOI:10.1016/j.jallcom. 2014. 12. 093

[学会発表] (計 49 件)

- ①福室直樹, 吉田裕輝, 山崎貴昭, 八重真治, 深井有, 電析 Cu 膜の室温粒成長に及ぼす水素の影響, 日本金属学会第 160 回講演大会, 2017 年 3 月 16 日, 首都大学東京南大沢キャンパス・八王子市
- ②八重真治, 横山綾乃, 角川舞, 福室直樹, 白金めっきに及ぼす吸着水素の影響と水素共析挙動, 日本金属学会第 160 回講演大会, 2017 年 3 月 16 日, 首都大学東京南大沢キャンパス・八王子市
- ③A. Yokoyama, S. Karatsu, M. Sumikawa, N. Fukumuro, S. Yae, Influence of Hydrogen Adsorption on Electrodeposition of Platinum from Chloro Complex Solution, PRiME 2016/230th ECS Meeting, 2016 年 10 月 2-7 日, ホノルル・アメリカ
- ④N. Fukumuro, Y. Fukai, S. Yae, Hydrogen

behavior in Electrodeposited Cu, Ag and Au Films, The 19th Interfinish World Congress & Exhibition (Interfinish 2016), 2016 年 9 月 21 日, 北京・中国

- ⑤山崎貴昭, 福室直樹, 山本拓司, 前田光治, 八重真治, 電析時の静水圧が膜物性に及ぼす影響, 表面技術協会第 134 回講演大会, 平成 28 年 9 月 1 日, 東北大学川内北キャンパス・仙台市
- ⑥福室直樹, 香西祐佳, 山田麻由, 深井有, 八重真治 Pd 電析膜からの水素脱離に伴う構造変化, 日本金属学会第 158 回講演大会, 2016 年 3 月 24 日, 東京理科大学葛飾キャンパス・葛飾区
- ⑦福室直樹, めっき膜中に共析した水素の挙動解析 ~水素誘起超多量空孔と構造変化~, 表面技術協会関西支部 平成 27 年度第 1 回表面物性研究会(招待講演), 平成 27 年 6 月 17 日, 大阪市立工業研究所・大阪市
- ⑧福室直樹, 八重真治, 深井有, Fe-C 合金電析膜中の水素誘起超多量空孔, 日本金属学会第 156 回講演大会(基調講演), 平成 27 年 3 月 20 日, 東京大学駒場キャンパス・目黒区
- ⑨岡本真, 福室直樹, 八重真治, 深井有, 電析 Co/Pt 二層膜の膜中水素が拡散に及ぼす影響, 日本金属学会第 155 回講演大会, 平成 26 年 9 月 24 日, 名古屋大学東山キャンパス・名古屋市
- ⑩N. Fukumuro, S. Kojima, M. Fujino, Y. Mizuta, T. Maruo, S. Yae, Y. Fukai, Hydrogen-Induced Superabundant Vacancies in Electrodeposited Fe-C Alloy Films, 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems -Fundamentals and Applications- (MH2014), 2014 年 7 月 20-25 日, マンチェスター・イギリス

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group39/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福室直樹 (FUKUMURO NAOKI)
兵庫県立大・学大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10347528

(2) 研究分担者

八重真治 (YAE SHINJI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00239716

(3) 連携研究者

深井有 (FUKAI YUH)
中央大学・理工学部・名誉教授
研究者番号: 80055136